

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

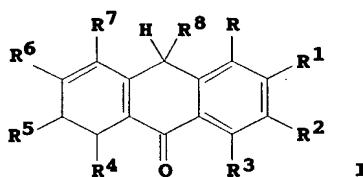
## CAPLUS

### COPYRIGHT 1999 ACS Bibliographic Information

**Heat stabilizers for thermoplastic polymers.** (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp. CODEN: JKXXAF. JP 60084384 A2 850513 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 83-191035 831014. CAN 103:124492

#### Abstract

A heat stabilizer for a thermoplastic polymer, for processing at  $\geq 250^\circ$ , is prep'd. from an anthrone deriv. (I) ( $R = R_7 = H$ , alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, acyloxy, carboxy, hydroxy, amino, nitro, halogen;  $R_8 = H$ , alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, carboxy, halogen). Thus, polypropylene [9003-07-0] (melt flow rate 1.4 g/10 min, ASTM D 1238 L) contg. 0.1 phr anthrone [90-44-8] and 0.1 phr Ca stearate was extruded at 280° to form a pellet exhibiting melt flow rate 2.2 g/10 min, compared with 6.4 g/10 min when Irganox 1010 was used.



#### Patent Classifications

Main IPC: C09K015-06. Secondary IPC: C09K015-20.

#### Indexing -- Section 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

##### Heat stabilizers

(anthrone derivs., for thermoplastics, for high-temp. processing)

##### Polycarbonates

##### Role: Uses

(heat stabilizers for, anthrone derivs. as, for high-temp. processing)

9002-88-4

9003-07-0

9066-88-0

25068-26-2

##### Role: Uses

(heat stabilizers for, anthrone derivs. as, for high-temp. processing)

90-44-8

5447-86-9

14596-70-4

##### Role: Modifier or additive use; Uses

(heat stabilizers, for thermoplastics, for high-temp. processing)

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-84384

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 09 K 15/06  
 15/20

識別記号 7003-4H  
 廷内整理番号 7003-4H  
 ⑭ 公開 昭和60年(1985)5月13日  
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 有機化合物の安定化方法

⑯ 特願 昭58-191035  
 ⑰ 出願 昭58(1983)10月14日

⑱ 発明者 河本圭司 広島県佐伯郡廿日市町阿品町四丁目30番6号  
 ⑲ 発明者 山中徹 大竹市御園1丁目2番6号  
 ⑳ 出願人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 ㉑ 会社  
 ㉒ 代理人 弁理士 山口和

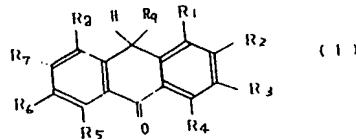
明細書

1. 発明の名称

有機化合物の安定化方法

2. 特許請求の範囲

(i) 有機化合物を 250℃ 以上の熱露露気に晒すにあたり下記一般式 (1) で示される化合物を有機化合物に配合することを特徴とする有機化合物の安定化方法。



(ここで R<sub>1</sub> ~ R<sub>8</sub> は、水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、アルコキシ、アルコキシ、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、ニトカルボキシル、ハロゲンであり、各同一または異つてよい。 R<sub>9</sub> は水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアル

カルキル、カルボキシル、ハロゲンである。)

(ii) 有機化合物 100重量部に対して一般式 (1)

で示される化合物を 0.001ないし10重量部配合する特許請求の範囲第1項記載の有機化合物の安定化方法。

(iii) 光安定剤併用する特許請求の範囲第1項または第2項記載の有機化合物の安定化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機化合物の安定化方法に関する。 本発明は有機化合物の熱露露気に晒された有機化合物に特徴として、熱露露気に晒された有機化合物を酸化に基づく劣化現象から防止する方法に関する。

有機化合物は酸素の存在下で熱を受けると酸化反応が促進されて劣化を起こす。このため通常は有機化合物中に酸化防止剤を配合して酸化反応を防止することが行われている。 たとえば代表的な例である合成樹脂の成形加工、とくに熱可塑性樹脂の溶融成形加工のように酸素の存在下で高い熱や大きな剪断応力

を受けるような場合には、酸化反応が著しく促進されて樹脂の劣化が生じる。劣化した樹脂は着色したりまたは機械的強度が低下したりして、製品としての価値がなくなることも多い。したがつて合成樹脂の成形加工の際には酸化防止剤の作用が必要不可欠である。

ところで合成樹脂などの有機化合物の成形に用いられる分野によって、 $200^{\circ}\text{C}$ を越える、時には $300^{\circ}\text{C}$ 以上の温度領域で成形されたり使用されたりすることがある。このような極めて温度の高い領域では、従来から知られている酸化防止剤の多くはそれ自体が分解を起こして、充分な酸化反応抑制効果を示さないものが多い。このため低い温度領域から高い温度領域に亘り酸化反応の抑制効果を有する酸化防止剤が渴望されている。

本発明者は、かかる現状に鑑み、広い温度範囲に亘り酸化防止効果を示す安定剤が得られないか説明研究を重ねた結果、従来増感剤として知られている、すなわち合成樹脂に添加すると光分解性を付与する性質を有したアントロン類が酸化防

小動器を示すことを見出した。

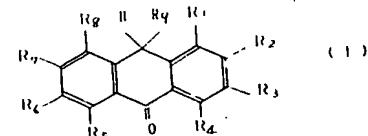
アントロリン類については、前述したように光分解性を付与する性質を有していることが知られて いる。たとえば特開昭48-54153号公報には、ポリエチレンまたはポリスチレンにアントロリンを配合すると紫外線や日光に晒された場合に分解を生することが開示されている。また特開昭49-734355号公報にも熱可塑性樹脂にアントロリンを配合して光分解性を付与したものが、米国特許第3215566号公報にもポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン、アセチレン共重合体に有機高分子の存在下アントロリンを配合して紫外線に照射すると架橋反応を起こすことが開示されて いる。しかしながらこれらの各先行文献には、アントロリンが有機化合物の熱劣化を抑える作用、とくに250℃を越えるような熱劣化気下でも前記作用を持続し、耐熱安定剤として優れた性質を有していることについては全く記載も示唆もない。むしろアントロリンのような光増感化合物は熱的に不 安定であるために、上記各文献の実施例でも例示

されているように、できる限り低い温度（通常220℃以下）で成形しているのが一般的である。またアントロンの光分解性または架橋反応性と耐熱安定剤としての性質をその機構上から推察してみると、前者の光分解性や架橋反応性はアントロンが200mμ～320mμの波長を有する紫外線領域光を吸収し易く、そのため吸収した光エネルギーまたはアントロン自身の光分解による生成物によつて、有機化合物の分子鎖が切断されて分解するかまたは分子鎖間の橋かけを行うためと考えられる。一方後者の耐熱安定剤としての性質は、熱じより発生する、分子鎖のラジカル発生点に本発明に用いられるアントロン系化合物が集中的に作用してラジカル反応をトラップするのであつて、その作用、効果は前者の場合と全く異り、むしろ従来の知見とは全く逆に有機化合物の分解あるいは架橋反応を抑制するという作用、効果を有することを見出したのである。

すなわち本発明は有機化合物を 250℃ 以上の熱  
空気に晒すにあたり下記一般式 (1) で示され

る化合物を有機化合物に配合することを特徴とする有機化合物の安定化方法である。

· 股式 ·



(ここで  $R_1 \sim R_8$  は、水素、置換されててもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、アルコキシ、アシルオキシ、カルボキシル、ヒトロキシル、アミノ、ニトロ、ハロゲンであり、各個または異ついててもよい。 $R_9$  は水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、カルボキシル、ハロゲンである。)

である。」  
本発明の一般式(1)で示される化合物は基本的にはアントロンまたはその誘導体であるが、本発明の目的である熱に対する酸化防止作用を行なうためには10位に少なくとも1個の水素原子が付

いていなくてはならない。10位の水素原子が2個とも他の原子または原子團に置換されたようなジ置換されたアントロンは、耐熱安定剤としての効果に劣るので好ましくない。

ここで一般式(1)で示されるR<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>が取りえる基としては、

## (1)水素

(2)アルキル：好ましくは炭素原子数1～8のアルキルであつて、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチル、sec-ベンチル、tert-ベンチル、ヘキシル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(3)シクロアルキル：好ましくは炭素原子数5～8のシクロアルキルであつて、たとえばシクロベンチル、シクロヘキシル、

α-メチルシクロヘキシル、シクロオクチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(4)アリール：好ましくは炭素原子数6～20のアリールであつて、たとえばフェニル、m-トリル、p-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、メチル、ナフチル、アントリルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(5)アルキルアルキル：好ましくは炭素原子数7～20のアルキルアルキルであつて、たとえばヘンチル、ソユルメチル、メチルヘンジル、ナフチルメチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(6)アルコキシ：好ましくは炭素原子数1～18のア

ルコキシであつて、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、ベンチルオキシ、オクタデシルオキシなどである。

(7)アシリルオキシ：好ましくは炭素原子数2～18のアシリルオキシであつて、たとえばアセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、バレリルオキシ、イソバニニルオキシ、ステアリルオキシなどである。

## (8)カルボキシル

## (9)ヒドロキシル

## (10)アミノ

## (11)ニトロ

ハロゲン、フッ素または臭素などのハロゲンなどが例示できる。R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は上記に示した基を各同一または異なつて取ることができる。R<sub>9</sub>が取りうる基は、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>と同様に水素、置換してもよいアルキル、シクロアルキル、アリール

またはアルアルキル、カルボキシル、ハロケンである。

一般式(1)で示される化合物の具体的には、アントロン、1-メチルアントロン、2-メチルアントロン、3-メチルアントロン、10-メチルアントロン、10-エチルアントロン、1,3-ジメチルアントロン、1,4-ジメチルアントロン、2,3-ジメチルアントロン、2,4-ジメチルアントロン、2-フェニルアントロン、10-ベンジルアントロン、2-クロロアントロン、10-クロロアントロン、1,6-ジクロロアントロン、1,10-ジクロロアントロン、10-ブロモアントロン、1-メトキシントロン、1-アセトキシアントロン、10-アセトキシアントロン、1-ヒドロキシアントロン、10-カルボキシアントロン、9-ジメチルアントロン、1,5-ジアミノアントロン、10-ニトロアントロン、1-クロロ-10-フェニルアントロン、1,5-ジクロロ-10-フェニルアントロン、10,10-ビアントロニルなどを例示することができます。

る。

また本発明の一般式(1)で示される化合物には、たとえば常温で他の構造を取りながら有機化合物が置かれる熱可塑性状態たとえば合成樹脂の場合にはその溶融混合時あるいは成形加工時の温度条件下で一般式(1)の構造に変化するような化合物も含むものとする。このような化合物として具体的には、9-アントロール、10-メチル-9-アントロール、10-フェニル-9-アントロール、10-ニトロ-9-アントロールなどのアントロール系化合物が例示できる。

本発明に使用できる有機化合物としては、以下の有機化合物が例示できる。

(A) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体。

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を有していてもよいポリエチレン、ポリブロビレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブチレン、ポリイミメチルベンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ

ステレン、

または前記の重合体を構成するモノマーとの他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合重合体、アクリロニトリル・ステレン共重合体、アクリロニトリル・ステレン・アクリル酸エステル共重合体など。

あるいはこれらの重合体のブレンド剤、ウレト重合体、アロウック共重合体など。

(B) ヘキサメチルビニル重合体。

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化トリエチル、ポリウレチル、ポリウレオブチル、塩化ビニルなど。

(C) ヘキサ不飽和酸その誘導体から誘導される重合体。

具体的にはポリアクリレート、ポリオタクタレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリルトリル。

(D) ポリアセタール。

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど。

(E) ポリワニレソオキシド。

(F) ポリカーボネート。

(G) ポリスルフォン。

(H) ポリカレクタンおよび尿素樹脂。

(I) シアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド。

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など。

(J) ジカルボン酸およびジアルコールおよび/またはオキシカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリエステル。

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサンテレフタレートなど。

(K) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラ

または前記の重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合重合体、アクリロニトリル・ステレン共重合体、アクリロニトリル・ステレン・アクリル酸エステル共重合体など。

(L) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体。

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体など。

(M) エポキシドから誘導された重合体。

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルから誘導された重合体など。

ミンとから誘導された架橋構造を有した重合体、具体的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂など、

## (N) アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、(O) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルカールとのエポリエステルから誘導され、架橋カーラーとしてヒル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂、

## (P) 天然重合体、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、ブロビオン酸セルロース、酢酸セルロース、セルロースエーテルなど、

## (Q) その他の有機化合物、

具体的には鉛油、動植物油、ロウなど  
本発明の方法に従つて有機化合物を安定化するには、前記の有機化合物に一般式(1)で示され

る化合物を配合することによって安定化される。

一般式(1)で示される化合物の使用割合は、対象となる有機化合物の種類によつても異なるが、摺ね有機化合物100重量部に対して0.001ないし10重量部、とくに0.01ないし3重量部が経済的である。配合割合が前記範囲をはずると、酸化防止効果が充分でないか、もしくは有機化合物が本来有している優れた性質を損なつたり、経済的に不利になつたれする。

また本発明の方法により安定化された有機化合物は、光安定剤を併用するとさらに長時間に亘り安定化することができる。光安定剤の使用量は対象となる有機化合物の種類によつても異なるが、有機化合物100重量部に対して摺ね0.001ないし10重量部、とくに0.01ないし3重量部が好ましい範囲である。

これらの光安定剤としてはたゞ次項(7)～(10)～(4)～メチカルボン酸アリル、(7)～(10)～(4)～メクドキルカルボン酸アリル、(7)～(10)～(4)～メクドキルカルボン酸アリル

化合物類、α-シアノ-β-メチル-β-ヒドロキシエニル(エニル)アクリル酸メチルなどの開鎖アクリロニトリル類及びN-2-エチルアリル-N'-2-エトキシ-5-tert-ブチルカルボン酸ジアミト、N-2-エチルカルボン酸N'-2-エトキシカルボン酸ジアミトなどの、(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジン)セバシヨート、ボリ(1,3,5-1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ)、1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル(4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジル)イミノ)ヘキサメチレン)、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ビペリジル)エタノールとヨハク酸ジメチルとの縮合物などのヒングードアミン化合物類が挙げられる。

本発明の安定化方法の好適な例としては、たとえば合成樹脂の成形加工分野への応用が挙げられる。たとえば熱可塑性樹脂と一般式(1)の化合物必要に応じて光安定剤とをリボンプレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサーなど

2-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)、5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-tert-ブチルフェニル)、5-クロロ-3,5'-ジ-tert-ブチルフェニル)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ベンゾトリアゾール)、2-(メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシンレート、p-tert-ブチルフェニルサリシンレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニルサリシンレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニルサリシンレート、(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール))、(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート))、n-ブチルアミンNi、(3,5-フェノラート)、4-ヒドロキシベンジル)ホジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホジン酸モノエチルエステルHCl塩などのニッケル

で混合あるいは混合後押出機、パンパリーミキサー、日本ロールなどで溶融混合するか樹化水素や芳香族溶媒に溶解してポリマー溶液に混合し、その後単軸押出機、ペント式押出機、日本スクリュの後単軸押出機、三軸式押出機、円錐型一本式押出機、日本スクリュ押出機、コニーダー、プラティフィケータリュー押出機、コニーダー、三軸コニカルスクリューター、ミクストルーダー、三軸コニカルスクリューター、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクレーピース押出機などを用いて押出成形、射出成形、グロー成形などを行う。

本発明においてはその他の公知の種々の配合剤を併用してもよい。このような配合剤としてはたとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例挙できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジテアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼン、テトラキス(メチルブチル)

2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホルムアミド)、1,3,5-トリアミン、ジメチルテアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-6-(4-tert-ブチルベンジル)アロホート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-(1-メチルベンゾロヘキシル)ブチレングリール)、ヒ素(3,5-ヒドロキシ-4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェノール)、テトラリック酸、トライグリコールエスチル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)クラン、ヒ素(2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルヘキサノール)フェニルトリオキシアヌレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼン)。

2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス(メチル

シ-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)オクチオクタレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル)イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フエノキシ-1,3,5-トリアミン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2,3,4,5,6,7,8,9,10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

硫黄系抗酸化剤としてはたとえばジラウリルジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアリル-などのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールブ

ロパン、ベンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えはベンタエリスリトールテトララウリルチオグリセロネート)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジエチルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(メチルフェニル)ホスファイト、ジスアリルベンクエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C<sub>6</sub>-混合アルキル)-4,4'-イソブロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホス

特開昭60- 84384(7)

ファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールオリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)-ビス(4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール))-1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル-4,4'-イソプロピリデンジフェノール-ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ヘキタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス(4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール))ホスファイト、フェニル-ジイソテシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソ-ロビリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)-ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイト、テ

トラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ の各種トコフェリールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ベンタ-3-エニル)

6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,7,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル

6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-ヒドロキシクロマンなど、また別には一般式

$M_{2x}A_{2y}(OH)_{2x+3y-2z}(A)_{z-all,0}$   
(ここでMはMg、CaまたはMn、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、aは0または正数をあらわす)で示される複合化合物、たとえば

$Mg_6A_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、

$Mg_2A_2(OH)_{12}(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、

$Mg_6A_2(OH)_{16}HPO_4 \cdot 4H_2O$ 、  
 $Ca_6A_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、  
 $Zn_6A_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、  
 $Zn_6A_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4H_2O$ 、  
 $Mg_6A_2(OH)_{16}SiO_4 \cdot 4H_2O$ 、  
 $Mg_6A_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ などを配合してもよい。

成形加工性改善のため消剤を配合してもよく、たとえばバラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロビレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリシン酸、ラウリン酸、ミリスチシン酸、アルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高级脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、アルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン酸アミド、カブリル酸アミド、カプリシン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチ

ン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのツケ化合物類が挙げられる。

その他必要に応じて、造核剤、帶電防止剤、可塑剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防燃剤、無機または有機の充填剤、顔料、染料など通常配合される化合物も併用することができる。

以下、実施例により本発明の内容を説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的を達成する限り、如何なる態様も取り得る。

実施例1～3および比較例1～2

メルトフローレート(以下MFRと略称する)  
1.4g/10min (ASTM D 1238, L)、密度  
0.912g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505) のポリプロピレン 100重量部に、第1表に示す化合物を配合してヘンゼンエルミキサーで混合したのち、20mmの開

出機にて280 °Cで造粒した。製造したペレットの MFR (ASTM D 1238, L) と極限粘度 (以下 (η)) と略称する。135℃、デカルン) を第1表に示す。高ポリプロピレンには、同時にハリケン補助剤としてステアリン酸カルシウムを0.1 部配合した。

第 1 表

例	化 合 物 名	重量部	M F R (g/10min)	( $\eta$ ) ( $d_1^2/R$ )
実施例1	アントロン	0.1	2.2	2.65
～ 2	10-フェニルアントロン	0.1	2.1	2.70
～ 3	10,10-ジメチルアントロン	0.1	4.1	2.25
比較例1	Irganox 1010 1)	0.1	6.4	2.05
～ 2	BHT 2)	0.1	4.5	2.23

1) Irganox 1010: テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシエニル)プロピオホート)メタン

2) BHT: 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルコン

## 実施例4および比較例3~5

MFR 0.8g/10min (ASTM D 1238, E)、  
密度 0.945g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505) の高密度ポリエチレン100重量部に、第2表に示す化合物を配合し、ヘンシェルミオサーで混合したのち、20mmφ押出機にて 190℃の温度で造粒した。得られたペレットを用いて、さらに 300℃の条件で造粒を3回繰り返し、合計4回 (190℃ × 1回、300℃ × 3回) の溶融混練がなされて得られたペレットのMFR (ASTM D 1238, E) と (ワ) (135℃、デカリン) の経時変化を第2表に示す。尚高密度ポリエチレンには、同時にハロゲン系促進剤としてステアリン酸カルシウムを0.01重量部配合した。

第2表

例	化 合 物 名	重 量 部	MFR (g/10min)				(η) (dl/g)	(dt/g)
			2回目	3回目	4回目	4回目		
実施例4	アントロン	0.05	0.74	0.67	0.63	2.15	2.18	2.13
比較例3	Irganox 1010/BHT	0.05/0.05	0.61	0.61	0.66	2.09	1.95	1.82
~ 4	Irganox 1010/EPOQ	0.05/0.05	0.53	0.52	0.37	2.24	1.97	1.82
~ 5	アントラキノン	0.05	0.75	0.20	0.13	2.12	2.12	2.18

3) EPOQ: テトラキス (2,4-tert-ブチル-4-ヒドロキシ) 4,4'-ビフェニレンジカルボノイド

## 実施例5~7および比較例6~7

MFR 0.5g/10min (ASTM D 1238, 260℃、5kg)、密度 0.835g/10min cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505) のポリ-4-メチルベンゼン-1-100重量部に第3表に示す化合物を配合し、ヘンシェルミオサーで混合したのち、押出機にて 340℃で造粒した。製造したペレットのMFR (ASTM D 1238 (260℃、5kg)) および (ワ) (135℃、デカリン) を第3表に示す。尚ポリ-4-メチルベンゼン-1には、同時にハロゲン系促進剤としてステアリン酸亜鉛を0.03重量部配合した。

第3表

例	化 合 物 名	重 量 部	MFR (g/10min)	(η) (dl/g)
実施例5	アントロン	0.05	7.8	2.80
~ 6	10-エニルアントロン	0.05	5.0	3.10
~ 7	アントロン/EPOQ	0.05/0.05	4.5	3.25
比較例6	Irganox 1010	0.25	7.5	1.56
~ 7	Irganox 1010/EPOQ	0.05/0.05	7.0	1.65

## 実施例 8

実施例 1 と同じポリカーボレン 100重量部にアントロンを 0.05 重量部、併用する耐熱安定剤として Irganox 1010 やび Irganox 1076 (n-オクタノール 3.0 g, ヒドロキシメチル 3.5 g, tert-ブチルジメチルアミノオート) を 0.1 重量部、アントロニンを 0.05 重量部配合してリサイクル S フィルム (22.25 g, ヒドロキシメチル 4.7 ピペリジンオール 1.0 g) を 0.0 重量部配合し、実施例 1 と同様に 280 ℃ で造粒した。得られたペレットの MFR は 2.4 g/10min (カム 112.57 g/m) であった。また得られたペレットは 200 ℃ でプレス成形により厚さ 0.5mm のプレスシートを作成し、接着剤を塗布してのタッセル試験片を打抜き、ASTM D 1499 に準じて耐候性試験を行つた。測定条件はカラクリオメル温度 63, 3 ℃、水噴霧 (12 分間)、1 回 / 1 時間であり、評価は試験前後における引張破断点伸び率で行つた。その結果、100 時間照射後 90%、200 時間照射後 70%、400 時間照射後で 20% であつた。

## 実施例 9 および比較例 8

ポリカーボネート (帝人パーライト) を粗粉末に粉碎後、120 ℃、24 時間で真空乾燥した。乾燥後のポリカーボネート粉末 100 重量部にアントロンを 0.1 重量部配合し、20mm φ押出機にて 340 ℃ で造粒した。得られたペレットはほとんど着色していなかつた。

一方アントロンの代わりに Ionox 106 (4 ヒドロキシメチル 2.6 g, tert-ブチルジメチルアミノオート) を 0.1 重量部配合したものは黄色に着色していた。

出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 山口一郎

## 手続補正書(自発)

昭和 58 年 12 月 26 日

特許庁長官 若杉和夫

- 事件の表示  
昭和 58 年特許願第 191035 号
- 発明の名称  
有機化合物の安定化方法
- 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
(588) 三井石油化学工業株式会社
- 代理人 平 100  
東京都千代田区麹町三丁目 2番 5号  
三井石油化学工業株式会社  
(7049) 山口一郎  
電話 (03) 580-2019
- 自発補正
- 補正の対象  
明細書の発明の詳細な説明の項
- 補正の内容
  - 明細書第 3 表の実施例 5 および実施例 6 の重量部の欄をそれぞれ 0.05 から 0.25 に補正する。
  - 同表比較例 6 の MFR の欄を 7.5 から 75 に補正する。
  - 同表比較例 7 の MFR の欄を 7.0 から 70 に補正する。